

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/02582

05.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-243346

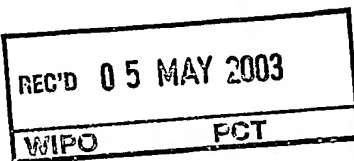
[ST.10/C]:

[JP2002-243346]

出 願 人

Applicant(s):

関東電化工業株式会社



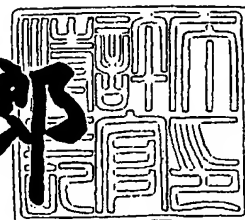
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027318

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD0202

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G11B 5/70

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市金井4 2 5 番地 関東電化工業株式会社
新製品開発本部 記録材料研究所内

【氏名】 飯塚 晋司

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市金井4 2 5 番地 関東電化工業株式会社
新製品開発本部 記録材料研究所内

【氏名】 長塚 民雄

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市金井4 2 5 番地 関東電化工業株式会社
新製品開発本部 記録材料研究所内

【氏名】 斎藤 隆

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市金井4 2 5 番地 関東電化工業株式会社
新製品開発本部 記録材料研究所内

【氏名】 守谷 好美

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県渋川市金井4 2 5 番地 関東電化工業株式会社
新製品開発本部 記録材料研究所内

【氏名】 林 政友

【特許出願人】

【識別番号】 000157119

【氏名又は名称】 関東電化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076532

【弁理士】

【氏名又は名称】 羽鳥 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013398

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815758

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均長軸径が $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、軸比（長軸径／短軸径）が $2 \sim 13$ 、BET比表面積値が $40 \sim 100 \text{m}^2 / \text{g}$ であって、コバルト化合物を全鉄に対してコバルト換算で $0.2 \sim 10$ 原子％含有し、pHが $6 \sim 8$ で、且つ可溶性陽イオンの溶出量が 50ppm 以下、可溶性陰イオンの溶出量が 50ppm 以下であるコバルト含有酸化鉄粉末からなることを特徴とする重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末。

【請求項2】 可溶性陽イオンの溶出量が $5 \sim 20 \text{ppm}$ 、可溶性陰イオンの溶出量が $5 \sim 20 \text{ppm}$ である、請求項1記載の下地層形成用酸化鉄粉末。

【請求項3】 コバルト含有酸化鉄粉末が、アルミニウム化合物を全鉄に対してアルミニウム換算で $0.5 \sim 10$ 原子％及び／又はケイ素化合物を全鉄に対してケイ素換算で $0.1 \sim 5$ 原子％含有する、請求項1又は2記載の下地層形成用酸化鉄粉末。

【請求項4】 コバルト含有酸化鉄粉末が、コバルト含有 α 型酸化鉄粉末である、請求項1～3の何れかに記載の下地層形成用酸化鉄粉末。

【請求項5】 第一鉄塩水溶液に当量以上のアルカリを加えて水酸化第一鉄のコロイド液を作成し、このコロイド液に酸素含有ガスを通気してゲーサイトスラリーを得、ろ過、水洗、乾燥後、得られたゲーサイト粉末を $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で、非還元性ガス流通下、加熱脱水処理する下地層形成用酸化鉄粉末の製造法であって、第一鉄塩として塩化第一鉄を、アルカリとして炭酸イオンを含むアンモニアをそれぞれ使用し、ゲーサイトスラリーの生成工程の何れかの段階で又はゲーサイトスラリーの生成後に、コバルト化合物を添加し、平均長軸径が $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、軸比（長軸径／短軸径）が $2 \sim 13$ 、BET比表面積値が $40 \sim 100 \text{m}^2 / \text{g}$ であって、コバルト化合物を全鉄に対しコバルト換算で $0.2 \sim 10$ 原子％含有し、pHが $6 \sim 8$ で、且つ可溶性陽イオンの溶出量が 50ppm 以下、可溶性陰イオンの溶出量が 50ppm 以下であるコバルト含有

酸化鉄粉末を製造することを特徴とする重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末の製造法。

【請求項 6】 ゲーサイト粉末の加熱脱水処理を、水蒸気雰囲気下で行う、請求項 5 記載の下地層形成用酸化鉄粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重層構造を有する塗布型磁気記録媒体における下地層を形成するのに用いられる下地層形成用酸化鉄粉末に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、ビデオ用テープ、データバックアップ用テープ等の磁気記録再生用機器の長時間化、小型軽量化、大容量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち高密度記録化、特に短記録波長での高出力化並びに低ノイズ化の要求が高まっている。

【 0 0 0 3 】

磁気記録媒体の上記諸特性を向上させるために、磁性層に用いる磁気記録用金属粉末の高性能化及び磁性層の薄膜化が進められており、磁気記録用金属粉末に要求される特性として、該粉末の微粒子化、高Hc化が進められている。特に磁気記録用金属粉末の微粒子化については、長軸径0.2 μ m以下、短軸径0.025 μ m以下の非常に微細な粒子であるため、劣化し易く、特に飽和磁化量の減少を引き起こす。従って、磁気記録媒体に要求される特性の1つに磁気記録媒体の初期特性の維持（長期保存性）がある。即ち、磁気記録用金属粉末の劣化を極力抑制することが強く求められている。

【 0 0 0 4 】

また、高密度記録、特に短記録波長での高出力並びに低ノイズを得る磁気記録媒体として、磁性層と支持体（ベースフィルム）との間に、非磁性粉末を結合剤樹脂中に分散させた下地層の塗膜を形成する重層構造を有する塗布型磁気記録媒体が提案され、実用化されている。

【 0 0 0 5 】

磁性層と支持体（ベースフィルム）との間に下地層を設ける目的は、磁性層の厚みを薄くし、支持体上に平滑な塗布面を形成し、その上に塗布される磁性層の平滑性を得、短記録波長領域での高出力化、低ノイズ化を図ることである。また、磁気記録媒体の薄層化が進む中で、上記下地層としては、磁気記録媒体の強度に寄与すること、そして上層である磁性層の特性を十分に引き出し得ること、透過光を利用したテープのエンド検出を確実にするため光透過率の小さいこと、エラーレート低減のため比抵抗が小さいことが望まれている。

【 0 0 0 6 】

従来より、上記下地層を形成する非磁性粉末の光透過率を小さくし且つ比抵抗を小さくする方法として、酸化鉄にMnを添加する手法が提案され（特開平 8 - 2 5 9 2 3 7 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 0 9 4 3 号公報等）、また磁気記録媒体の下地層に使用される非磁性粉末に含まれる可溶性イオンを低減することにより、磁気記録媒体の保存安定性を図る試みが報告されている（特開平 9 - 1 7 0 0 0 3 号公報、特開平 1 0 - 1 7 7 7 1 4 号公報、特開平 1 0 - 1 9 8 9 4 8 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 2 3 3 5 4 号公報、特開 2 0 0 0 - 3 2 7 3 3 5 号公報等）。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

表面が平滑で強度の大きい下地層を形成でき、光透過率及び比抵抗が小さく、且つ磁性層中の磁気記録用金属粉末の劣化を抑制し得る、磁気記録媒体の下地層形成用粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような下地層形成用粉末は未だ得られていない。

【 0 0 0 8 】

即ち、前出の特開平 9 - 1 7 0 0 0 3 号公報及び特開 2 0 0 0 - 3 2 7 3 3 5 号公報には、非磁性下地層中に含有される非磁性粉末の可溶性ナトリウム溶出量が 0 ~ 3 0 0 p p m、可溶性硫酸イオン溶出量が 0 ~ 1 5 0 p p m であると記載されているが、該公報に記載の方法では非磁性粉末の可溶性ナトリウムは 4 5 p p m 程度に減らせても、実質的に非磁性粉末粒子内部に含有されているナトリウ

ムは 3 0 0 p p m 程度であり、このナトリウムは経時変化により徐々に可溶性ナトリウムとなり析出してくるため、保存性は十分とはいえないものである。また、特開 2 0 0 0 - 1 2 3 3 5 4 号公報には、針状ヘマタイト粒子の全ナトリウム含有量が 5 0 p p m 以下と記載されているが、該公報に記載の手法では針状ゲーサイト粒子を脱水し針状のヘマタイト粒子とした後、還元性雰囲気下 2 5 0 ℃ ～ 6 0 0 ℃ の温度で還元処理して針状のマグネタイト粒子を得、この粒子を水洗後乾燥し、次いで酸化性雰囲気下 6 5 0 ～ 8 5 0 ℃ の温度で酸化処理して得られる高密度化された針状ヘマタイト粒子を再度水洗した後乾燥するという非常に手の係る手法であり、工業的に安価たり得ないものである。また、ヘマタイト粒子や、該ヘマタイト粒子の表面をアルミニウムの水酸化物もしくは酸化物を被覆したヘマタイト粒子を下地層に用いた場合は、ヘマタイト粒子が暗赤褐色であるため、光透過率を小さくすることは困難であり、比抵抗が大きいものであった。

【 0 0 0 9 】

従って、本発明の目的は、分散性に優れ、表面が平滑で強度の大きい下地層を形成でき、光透過率及び比抵抗が小さく、且つ磁性層中の磁気記録用金属粉末の劣化を抑制し得る、重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用粉末及びその製造法を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を、下記の「重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末及びその製造法」を提供することにより達成したものである。

【 0 0 1 1 】

「平均長軸径が 0. 0 2 ～ 0. 3 μ m、軸比（長軸径／短軸径）が 2 ～ 1 3、B E T 比表面積値が 4 0 ～ 1 0 0 m² / g であって、コバルト化合物を全鉄に対してコバルト換算で 0. 2 ～ 1 0 原子％含有し、p H が 6 ～ 8 で、且つ可溶性陽イオンの溶出量が 5 0 p p m 以下、可溶性陰イオンの溶出量が 5 0 p p m 以下であるコバルト含有酸化鉄粉末からなることを特徴とする重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末。」

【 0 0 1 2 】

「第一鉄塩水溶液に当量以上のアルカリを加えて水酸化第一鉄のコロイド液を作成し、このコロイド液に酸素含有ガスを通気してゲーサイトスラリーを得、ろ過、水洗、乾燥後、得られたゲーサイト粉末を300～600℃の温度範囲で、非還元性ガス流通下、加熱脱水処理する下地層形成用酸化鉄粉末の製造法であって、第一鉄塩として塩化第一鉄を、アルカリとして炭酸イオンを含むアンモニアをそれぞれ使用し、ゲーサイトスラリーの生成工程の何れかの段階で又はゲーサイトスラリーの生成後に、コバルト化合物を添加し、平均長軸径が0.02～0.3 μm 、軸比（長軸径／短軸径）が2～13、BET比表面積値が40～100 m^2/g であって、コバルト化合物を全鉄に対しコバルト換算で0.2～10原子%含有し、pHが6～8で、且つ可溶性陽イオンの溶出量が50ppm以下、可溶性陰イオンの溶出量が50ppm以下であるコバルト含有酸化鉄粉末を製造することを特徴とする重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末の製造法。」

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末及びその製造法について詳述する。

【 0 0 1 4 】

まず本発明の下地層形成用酸化鉄粉末を構成するコバルト含有酸化鉄粉末について説明する。

上記コバルト含有酸化鉄粉末は、コバルト含有 α 型酸化鉄粉末であることが好ましく、その粒子形状は、軸比（長軸径／短軸径）2～13、好ましくは4～11の針状粉である。軸比が2未満の場合には、一般に形状に起因する構造粘性が弱まり、上層に用いる磁気塗料との調和が取り難くなり、また塗布・乾燥後のカレンダー工程における圧縮の効果が少なく、鏡面仕上げ度が上がりにくい。また軸比が13超の場合には、分散時に相互のからまりが大きく分散しにくく、また分散時に粒子の折れを起こしやすく粒度分布の悪い塗料となり好ましくない。

【 0 0 1 5 】

上記コバルト含有酸化鉄粉末は、粒子内部にコバルト化合物を全鉄に対してコバルト換算で0.2～10原子%、好ましくは0.5～8.5原子%含有する。コバルトの含有量が0.2原子%未満では、必要な光吸収能が得られず、光透過率の高いものとなり、また10原子%超では、保磁力、飽和磁化量、残留磁化量が大きくなり、重層構造を有する磁気記録媒体の下地層も磁気記録に關与するため、自己減磁損失の助長、あるいはノイズの一因となり好ましくない。

上記コバルト化合物としては、塩化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト等が挙げられる。

【0016】

上記コバルト含有酸化鉄粉末の粒子サイズは、平均長軸径が0.02～0.3 μm 、好ましくは0.05～0.25 μm である。平均長軸径が0.02 μm 未満の場合には、粒子の凝集力の増大により、ビヒクル中における分散が困難になり、また0.3 μm 超の場合には、粒子サイズが大きすぎるため、下地層の表面平滑性が損なわれるので好ましくない。

【0017】

上記コバルト含有酸化鉄粉末は、BET比表面積が40～100 m^2/g 、好ましくは45～80 m^2/g である。BET比表面積が40 m^2/g 未満の場合には、粒子サイズが大きすぎるため、下地層の表面平滑性が損なわれる。また100 m^2/g 超の場合には、ビヒクル中における分散が困難になり、塗膜の平滑性が得られなくなる。

【0018】

上記コバルト含有酸化鉄粉末は、可溶性陽イオンの溶出量が50 ppm以下、好ましくは5～20 ppmである。可溶性陽イオンの溶出量が50 ppm超の場合には、下地層上に形成されている磁性層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粉末を徐々に腐食させ、磁気特性の劣化を促進する他、媒体に添加される分散剤等と反応し、磁気記録媒体記録再生装置のヘッド汚れ、媒体のエラーレートの上昇につながる。またビヒクル中での樹脂の吸着を阻害し、分散性を損なう原因になる。また、可溶性陽イオンの溶出量の下限值は特に制限される値ではないが、生産性を考慮した場合、5 ppm未満にしようとするには高コストとなり工業的

に不利である。

【 0 0 1 9 】

また、上記コバルト含有酸化鉄粉末は、可溶性陰イオンの溶出量が 5 0 p p m 以下、好ましくは 5 ~ 2 0 p p m である。可溶性陰イオンの溶出量が 5 0 p p m 超の場合には、下地層上に形成されている磁性層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粉末を徐々に腐食させ、磁気特性の劣化を促進する他、磁気記録媒体記録再生装置のヘッドを腐食し、ヘッドの寿命を短くする。またビヒクル中での樹脂の吸着を阻害し、分散性を損なう原因になる。また、可溶性陰イオンの溶出量の下限値は特に制限される値ではないが、生産性を考慮した場合、5 p p m 未満にしようとするには高コストとなり工業的に不利である。

【 0 0 2 0 】

上記コバルト含有酸化鉄粉末の p H は、6 ~ 8、好ましくは 6. 5 ~ 8 である。p H 値が 6 より小さく又は p H 値が 8 より大きくなると、p H 値を左右する可溶性イオンが磁性層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粉末を徐々に腐食させ、磁気特性の劣化を引き起こす他、磁気記録媒体記録再生装置のヘッドに付着し出力を低下させる汚れの原因となる。

【 0 0 2 1 】

上記コバルト含有酸化鉄粉末は、アルミニウム化合物を全鉄に対してアルミニウム換算で 0. 5 ~ 1 0 原子%、特に 5 ~ 8 原子% 及び / 又はケイ素化合物を全鉄に対してケイ素換算で 0. 1 ~ 5 原子%、特に 2 ~ 4 原子% 含有することが好ましい。アルミニウム化合物及びケイ素化合物の少なくとも 1 種を含有することにより、脱水時の型崩れが防止できる他、ビヒクル中で分散させる場合に、結合剤樹脂とのなじみが良くなり、分散性が良好になる。アルミニウム化合物及びケイ素化合物を併用する場合には、全鉄に対してアルミニウム換算量とケイ素換算量の合計で 0. 6 ~ 1 5 原子%、特に 7 ~ 1 2 原子% が好ましい。

【 0 0 2 2 】

上記アルミニウム化合物としては、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩、アルミナゾル、水酸化アルミニウム等を用いることがで

きる。可溶性イオンの残留を考慮すると塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、アルミナゾル、水酸化アルミニウムが好ましい。

【 0 0 2 3 】

上記ケイ素化合物としては、珪酸ソーダ、水ガラス、シリカゾル等が使用できる。

【 0 0 2 4 】

次に本発明の上記コバルト含有酸化鉄粉末からなる下地層形成用酸化鉄粉末の製造法について説明する。

上記コバルト含有酸化鉄粉末は、下記①～③等の方法により得られたコバルト含有ゲーサイト粉末を、300～600℃、好ましくは450～550℃の温度範囲で、空気、窒素等の非還元性ガス流通下、加熱脱水処理することにより得られる。

【 0 0 2 5 】

①塩化第一鉄水溶液に当量以上の炭酸イオンを含むアンモニア水溶液を添加することにより得られた水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に、pH9以上で70℃以下の温度で酸素含有ガスを吹き込み、ゲーサイトスラリーを生成させるに当り、塩化コバルト等のコバルト化合物を上記塩化第一鉄と混合し、コバルトがドーブされたゲーサイトのスラリーを得、ろ過、水洗、乾燥（乾燥条件：100～200℃、8～20時間）し、コバルト含有ゲーサイト粉末を得る方法。

【 0 0 2 6 】

②塩化第一鉄水溶液に当量以上の炭酸イオンを含むアンモニア水溶液を添加することにより得られた水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に、pH9以上で70℃以下の温度で酸素含有ガスを吹き込み、ゲーサイトを生成させるに当り、酸化途中より塩化コバルト水溶液等のコバルト化合物の溶液を上記懸濁液に添加し、コバルトを含有するゲーサイトのスラリーを得、ろ過、水洗、乾燥（乾燥条件：100～200℃、8～20時間）し、コバルト含有ゲーサイト粉末を得る方法。

【 0 0 2 7 】

③塩化第一鉄水溶液に当量以上の炭酸イオンを含むアンモニア水溶液を添加す

ることにより得られた水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に、pH 9 以上で 7 0℃以下の温度で酸素含有ガスを吹き込み、ゲーサイトを生成させ、得られたゲーサイトスラリーに塩化コバルト等のコバルト化合物を添加し、中和反応でゲーサイトに被着させ、コバルトの水酸化物が被着したゲーサイトのスラリーを得、ろ過、水洗、乾燥（乾燥条件：1 0 0 ～ 2 0 0℃、8 ～ 2 0 時間）し、コバルト含有ゲーサイト粉末を得る方法。

【 0 0 2 8 】

尚、ゲーサイトの生成反応中に、前述したアルミニウム化合物及び／又はケイ素化合物を添加することにより、上記コバルト含有酸化鉄粉末にアルミニウム及び／又はケイ素を含有させても良い。また、ゲーサイトの生成反応中に、ゲーサイト粒子のサイズ、長軸長、短軸長等の粒子形状を整えるために通常添加されるマンガン、リン等の異種元素を添加しても良い。上記コバルト含有ゲーサイト粉末は、通常、可溶性陽イオン（ナトリウムイオンとアンモニウムイオンの総和）を 5 0 0 ～ 1 8 0 0 p p m、可溶性陰イオン（塩素イオン）を 5 ～ 5 0 0 p p m 含有しており、B E T 比表面積値が 6 0 ～ 2 5 0 m² / g 程度である。

【 0 0 2 9 】

上記コバルト含有ゲーサイト粉末の加熱脱水処理は、水蒸気雰囲気下で行うことが好ましい。水蒸気雰囲気下で加熱脱水処理を行うことにより、加熱脱水時に生じる脱水孔の少ない高密度のコバルト含有酸化鉄粉末が得られる。

【 0 0 3 0 】

また、加熱脱水処理温度が 3 0 0℃未満の場合には、加熱脱水に長時間を要したり、脱水孔を多数有する低密度のコバルト含有酸化鉄粉末となり、B E T 比表面積値が大きくなり、ビヒクル中での分散性が困難になり、下地層を形成した時に平滑性に優れる塗膜が得られないし、可溶性塩化アンモニウムの熱分解が進行せず、得られるコバルト含有酸化鉄粉末中に可溶性塩化アンモニウムが残留してしまい、ヘッドの腐食を助長してしまう。また加熱脱水処理温度が 6 0 0℃超の場合には、粒子の焼結、粒子間焼結が顕著となり、ビヒクル中での分散が困難になり、下地層を形成した時に平滑性に優れる塗膜が得られない。

加熱脱水処理時間は、通常、1 ～ 5 時間程度とすると良い。

【 0 0 3 1 】

【作用】

本発明において最も重要な点は、酸化鉄にコバルトを含有させることにより、結合剤樹脂における分散性が優れており、当該下地層の上に磁性層を設けた場合に、光透過率及び比抵抗が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜が得られることである。しかも、pHが6～8で、且つ可溶性陽イオンの溶出量が50ppm以下、可溶性陰イオンの溶出量が50ppm以下であるため、磁性層中に存在する鉄を主体とする金属磁性粉末の腐食に伴う磁気特性の劣化を抑制するとともに、ヘッド汚れに伴う出力の低下、エラーレートの上昇及びヘッドの腐食を抑制することができることである。

【 0 0 3 2 】

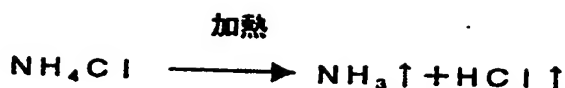
上記の作用が得られる理由として、コバルトを含有することによる光透過率の低下、比抵抗の低下、分散性の向上の他、可溶性イオンを低減することによる加熱時の一次粒子の焼結や粒子間焼結を抑制でき、凝集物がなくなること、また結合剤樹脂に含まれる極性基との結合性が増す結果、ビヒクル中における分散性に優れることが考えられる。この事実について以下に更に説明する。

【 0 0 3 3 】

前駆体として使用するコバルト含有ゲーサイト粉末は前述した方法により製造される。この方法により製造されるコバルト含有ゲーサイト粉末は塩化第一鉄とアンモニアを主原料としている。このため、コバルト含有ゲーサイト粉末には塩化アンモニウムが多量に存在する。塩化アンモニウムは可溶性であるため、充分水洗すれば本質的に除去できるはずであるが、コバルト含有ゲーサイト粉末の結晶性が低いため、水洗効率が悪く、フィルタープレス等の濾過機により水洗した場合、粉末中に可溶性塩化アンモニウムを含む。この塩化アンモニウムは熱に対し不安定であり、250℃以上で以下の様に熱分解する。

【 0 0 3 4 】

【化 1】



【0 0 3 5】

本発明では、上記コバルト含有ゲーサイト粉末を、300～600℃で非還元性ガス流通下、加熱脱水処理することにより、可溶性塩化アンモニウムを系外に除去することができ、可溶性塩化アンモニウムを含まないコバルト含有酸化鉄粉末を得ることができる。特に、上記加熱脱水処理を水蒸気雰囲気下で行うことにより、上記の可溶性塩化アンモニウムの除去の効果を高めることができる。

【0 0 3 6】

【実施例】

以下、本発明の実施例を比較例とともに挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に制限されるものではない。

尚、以下の実施例及び比較例に示した下地層形成用酸化鉄粉末の特性、下地層の特性、及び磁気テープの特性は、下記方法により測定したものである。

【0 0 3 7】

〔酸化鉄粉末の平均長軸径〕

酸化鉄粉末の平均長軸径は透過型電子顕微鏡写真（×30000）を4倍に拡大し、粒子200個について長軸径を測定し、その平均値を求めた。

【0 0 3 8】

〔酸化鉄粉末のBET比表面積〕

酸化鉄粉末のBET比表面積はユアサアイオニックス（株）製4ソープ4検体全自動比表面積測定装置4SU2型を使用し、BET法により測定した。

【0 0 3 9】

〔酸化鉄粉末の組成〕

酸化鉄粉末の組成は蛍光X線分析により測定した。

【0 0 4 0】

〔酸化鉄粉末のpH〕

酸化鉄粉末のpHは試料5gを100mlテフロン（登録商標）製ビーカーにとり、純水50mlを入れ、煮沸状態を5分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する純水を加えて、No. 5Cの濾紙を用いて内容物を濾過する。得られたろ液のpHを東亜電波工業（株）製pHメーターHM-7E型で測定した。

【0041】

〔可溶性イオンの溶出量〕

可溶性アンモニウムイオンの溶出量、可溶性ナトリウムイオンの溶出量、可溶性塩素イオンの溶出量及び可溶性硫酸イオンの溶出量は、上記〔酸化鉄粉末のpH〕の測定用に作成したろ液を使用し、可溶性ナトリウムイオンの溶出量については日立製作所（株）製Z-8000を用いて原子吸光分析で測定した。可溶性アンモニウムイオンの溶出量、可溶性塩素イオンの溶出量及び可溶性硫酸イオンの溶出量についてはイオンクロマト分析で測定した。

【0042】

〔酸化鉄粉末の比抵抗〕

酸化鉄粉末の比抵抗は13mmφ×2mm厚にプレス成型してディスクを作成し、該ディスク両面を電極にてはさみ込み、1Vを印加し測定した。

【0043】

〔下地層形成用の塗料粘度〕

塗料粘度は、得られた塗料の25℃における塗料粘度をハーケ回転粘度計RV-12、ローターの型式MV-DINを用い、32rpmにおける値を示した。

【0044】

〔下地層の塗膜の光沢度及び分散安定性〕

塗膜の光沢度は、日本電色工業（株）製ハンディグロスメーターPG-1を用いて塗膜の60°光沢度を測定して求めた。分散安定性は、光沢度の変化率で示し、分散直後の下地層形成用塗料を用いて作成した塗膜の光沢度と該塗料を60分静置した後、同様に作成した塗膜の光沢度の変化率を求めた。光沢度の変化率が小さいほど、下地層形成用塗料の分散安定性が優れていることを示す。

【0045】

〔下地層の塗膜の表面粗度 R_a 〕

塗膜の表面粗度 R_a は「S u r f c o m - 5 7 5 A」を用いて塗膜の中心線の平均粗さを測定した。

【 0 0 4 6 】

〔下地層の塗膜の光透過率〕

塗膜の光透過率は、 $25\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムに塗布乾燥後、未塗布のポリエステルフィルムをブランクとして、可視光及び 900nm の光の透過率を測定した。

【 0 0 4 7 】

〔磁気テープの磁気特性〕

磁気テープの磁気特性は理研電子（株）製BHV-30型を使用し、印加磁場 795.8kA/m 迄かけて測定した。

【 0 0 4 8 】

〔磁気テープの腐食性〕

磁気テープの腐食性は、磁気テープを温度 60°C 、相対湿度 90% の環境下に14日間放置して、磁性層中の鉄を主成分とする金属磁性粉末の腐食に伴う磁気テープの磁気特性の経時変化として、放置前後の飽和磁化量を測定し、その変化量を放置前の値で除した値を変化率として示した。

【 0 0 4 9 】

＜下地層形成用酸化鉄粉末の製造＞

実施例 1

攪拌装置とガス導入管を装着した反応容器に窒素ガスを流して酸化性ガスを追い出し、 1.2mol/l のアンモニア水 40リットル に 18mol の炭酸アンモニウムを溶解したアルカリ溶液を仕込んだ。次に、 12mol の塩化第一鉄と 0.6mol の塩化コバルトを純水 20リットル に溶解した後、上記アルカリ溶液に混合し、懸濁液を得た。この懸濁液を 50°C で1時間保持した後、 2.0リットル/min の空気で4時間酸化し、コバルト含有ゲーサイトスラリーを得た。次に、得られたコバルト含有ゲーサイトスラリーに、全鉄に対してケイ素換算で 0.3mol の水ガラスと全鉄に対してアルミニウム換算で 0.7mol

1 の塩化アルミニウムを加え、30 分間攪拌した。次に、これをろ過し、水洗し、乾燥器で 140℃にて 10 時間乾燥し、コバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキ約 1.1 kg を得た。得られたコバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキを加熱脱水処理（空気流通下 500℃にて 2 時間焼成）し、コバルト含有酸化鉄粉末約 1.0 kg を得た。

【0050】

実施例 2

加熱脱水処理条件を「水蒸気流通下 500℃にて 2 時間焼成」に変更した以外は実施例 1 と同様にして、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【0051】

実施例 3

攪拌装置とガス導入管を装着した反応容器に窒素ガスを流して酸化性ガスを追い出し、2.1 mol/リットルのアンモニア水を 40 リットル入れ、該アンモニア水を攪拌しながら 400 リットルの炭酸ガスを溶解して、アルカリ溶液を仕込んだ。次に、1.2 mol の塩化第一鉄を純水 20 リットルに溶解した後、上記アルカリ溶液に混合し、懸濁液を得た。この懸濁液の pH は 9.3 であった。この懸濁液を 50℃で 1 時間保持した後、2.5 リットル/min の空気で 2 時間酸化した後、0.6 mol の塩化コバルトを純水 5.0 リットルに溶解した水溶液を添加した。引き続き酸化を継続し第一鉄を酸化せしめ、コバルト含有ゲーサイトスラリーを得た。次に、得られたコバルト含有ゲーサイトスラリーに、全鉄に対してケイ素換算で 0.4 mol の水ガラスと全鉄に対してアルミニウム換算で 0.7 mol の塩化アルミニウムを加え、30 分間攪拌した。次に、これをろ過し、水洗し、乾燥器で 140℃にて 10 時間乾燥し、コバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキを得た。得られたコバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキを加熱脱水処理（水蒸気流通下 500℃にて 2 時間焼成）し、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【0052】

実施例 4

塩化コバルトの添加量を 0.36 mol、塩化アルミニウムの添加量を 0.96 mol とした以外は実施例 2 と同様にして、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【 0 0 5 3 】

実施例 5

塩化コバルトの添加量を 0.96 mol、塩化アルミニウムの添加量を 0.96 mol とした以外は実施例 2 と同様にして、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【 0 0 5 4 】

実施例 6

塩化コバルトの添加量を 0.06 mol、塩化アルミニウムの添加量を 0.96 mol とした以外は実施例 2 と同様にして、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【 0 0 5 5 】

実施例 7

加熱脱水処理条件を「水蒸気流通下 550℃ にて 3 時間焼成」に変更した以外は実施例 3 と同様にして、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【 0 0 5 6 】

実施例 8

攪拌装置とガス導入管を装着した反応容器に窒素ガスを流して酸化性ガスを追い出し、2.1 mol/リットルのアンモニア水 40 リットルを入れ、該アンモニア水を攪拌しながら 400 リットルの炭酸ガスを溶解して、アルカリ溶液を仕込んだ。次に、1.2 mol の塩化第一鉄を純水 20 リットルに溶解した後、上記アルカリ溶液に混合し、懸濁液を得た。この懸濁液の pH は 9.3 であった。この懸濁液を 50℃ で 1 時間保持した後、2.5 リットル/min の空気で 4 時間酸化し、第一鉄を酸化せしめ、ゲーサイトスラリーを得た。次に、得られたゲーサイトスラリーに、全鉄に対してコバルト換算で 0.6 mol の塩化コバルト、全鉄に対してケイ素換算で 0.4 mol の水ガラス及び全鉄に対してアルミニウム換算で 0.7 mol の塩化アルミニウムを加え、30 分間攪拌した。次に、これをろ過し、水洗し、乾燥器で 140℃ にて 10 時間乾燥し、コバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキを得た。得られたコバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキを加熱脱水処理（水蒸気流通下 500℃ にて 2 時間焼成）し、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【 0 0 5 7 】

比較例 1

攪拌装置とガス導入管を装着した反応容器に窒素ガスを流して酸化性ガスを追い出し、 0.45 mol/l の炭酸ソーダ水溶液 40 l に 6 mol の苛性ソーダを溶解したアルカリ溶液を仕込んだ。次に、 12 mol の塩化第一鉄を純水 20 l に溶解した後、上記アルカリ溶液に混合し、懸濁液を得た。この懸濁液を 50°C で 1 時間保持した後、 2.0 l/min の空気で 4 時間酸化し、ゲーサイトスラリーを得た。次に、得られたゲーサイトスラリーに、全鉄に対してケイ素換算で 0.3 mol の水ガラスと全鉄に対してアルミニウム換算で 0.7 mol の塩化アルミニウムを加え、 30 分間攪拌した。次に、これをろ過し、水洗し、乾燥器で 140°C にて 10 時間乾燥し、ゲーサイト乾燥ケーキを得た。得られたゲーサイト乾燥ケーキを加熱脱水処理（空気流通下 500°C にて 2 時間焼成）し、酸化鉄粉末を得た。

【0058】

比較例 2

攪拌装置とガス導入管を装着した反応容器に窒素ガスを流して酸化性ガスを追い出し、 1.2 mol/l のアンモニア水 40 l に 18 mol の炭酸アンモニウムを溶解したアルカリ溶液を仕込んだ。次に、 12 mol の硫酸第一鉄を純水 20 l に溶解した後、上記アルカリ溶液に混合し、懸濁液を得た。この懸濁液を 50°C で 1 時間保持した後、 2.0 l/min の空気で 4 時間酸化し、ゲーサイトスラリーを得た。次に、得られたゲーサイトスラリーに、全鉄に対してケイ素換算で 0.3 mol の水ガラスと全鉄に対してアルミニウム換算で 0.7 mol の塩化アルミニウムを加え、 30 分間攪拌した。次に、これをろ過し、水洗し、乾燥器で 140°C にて 10 時間乾燥し、ゲーサイト乾燥ケーキを得た。得られたゲーサイト乾燥ケーキを加熱脱水処理（空気流通下 500°C にて 2 時間焼成）し、酸化鉄粉末を得た。

【0059】

比較例 3

攪拌装置とガス導入管を装着した反応容器に窒素ガスを流して酸化性ガスを追い出し、 0.45 mol/l の炭酸ソーダ水溶液 40 l に 6 mol

の苛性ソーダを溶解したアルカリ溶液を仕込んだ。次に、 12mol の塩化第一鉄と 0.6mol の塩化コバルトを純水 20リットル に溶解した後、上記アルカリ溶液に混合し、懸濁液を得た。この懸濁液を 50°C で 1時間 保持した後、 $2.0\text{リットル}/\text{min}$ の空気で 4時間 酸化し、コバルト含有ゲーサイトスラリーを得た。次に、得られたコバルト含有ゲーサイトスラリーに、全鉄に対してケイ素換算で 0.3mol の水ガラスと全鉄に対してアルミニウム換算で 0.7mol の塩化アルミニウムを加え、 30分間 攪拌した。次に、これをろ過し、水洗し、乾燥器で 140°C にて 10時間 乾燥し、コバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキを得た。得られたコバルト含有ゲーサイト乾燥ケーキを加熱脱水処理（空気流通下 500°C にて 2時間 焼成）し、コバルト含有酸化鉄粉末を得た。

【0060】

上記の実施例1～8及び比較例1～3で得られた下地層形成用酸化鉄粉末（コバルト含有酸化鉄粉末又は酸化鉄粉末）の諸特性を下記〔表1〕に示す。

【0061】

【表1】

下地層形成用酸化鉄粉末の諸特性

	平均長軸径 (μm)	軸比	組成 (原子%)			BET 比 表面積 (m^2/g)	pH	可溶性イオンの溶出量 ppm				ディスク	
			Co	Al	Si			Na	NH ₃	Cl	SO ₄	比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	密度 g/cm^3
実 施 例	1	0.21	8.7	5	5.8	2.5	54.8	7.8	8	11	9	4.5×10^6	1.68
	2	0.19	8.6	5	5.8	2.5	47.5	7.5	5	7	3	3.2×10^5	1.65
	3	0.15	6.3	5	5.8	3.3	56.4	7.6	5	3	7	5.0×10^5	1.65
	4	0.20	8.5	3	8.0	2.5	52.4	7.4	4	9	6	8.2×10^5	1.65
	5	0.13	5.8	8	8.0	2.5	53.1	7.7	6	5	5	1.2×10^6	1.68
	6	0.14	6.0	0.5	8.0	2.5	49.6	7.8	2	4	7	9.8×10^6	1.68
	7	0.15	6.1	5	5.8	3.3	50.7	7.9	4	11	15	4.9×10^5	1.66
	8	0.18	10.5	5	5.8	3.3	50.4	7.6	4	4	8	5.1×10^5	1.67
比 較 例	1	0.25	8.8	0	5.8	2.5	45.5	9.4	1432	3	489	3.5×10^7	1.69
	2	0.24	8.3	0	5.8	2.5	51.5	6.8	5	542	9	2.6×10^7	1.65
	3	0.21	8.1	5	5.8	2.5	50.0	9.5	1216	3	532	3.1×10^6	1.65

【 0 0 6 2 】

＜下地層の製造＞

実施例 9 ～ 1 6 及び比較例 4 ～ 6

実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 3 で得られた下地層形成用酸化鉄粉末をそれぞれ用いて調製した下記組成の配合物を、1.5mmφガラスビーズ500gを入れたサンドグラインダーを用いて1200rpmで4時間分散し、下地層形成用塗料をそれぞれ得た。得られた各塗料をポリエチレンテレフタレートからなるベースフィルム上に、アプリケーションターを用い、目標厚みが約3μmとなるようにそれぞれ塗布し、下地層をそれぞれ形成した。得られた各下地層の諸特性を下記〔表2〕に示す。

下地層形成用酸化鉄粉末	100重量部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 (日本ゼオン(株)製MR-110)	15重量部
ウレタン樹脂 (東洋紡(株)製UR-8200)	15重量部
トルエン	135重量部
メチルエチルケトン	135重量部
シクロヘキサノン	120重量部

【 0 0 6 3 】

【表 2】

下地層の諸特性		酸化鉄粉末の種類	C o 含有率 原子% / Fe	塗料 粘度 c P	塗膜 厚 μ m	R a n m	光沢度 %	分散安定性 (光沢度の 変化率) %	光透過率 (%)	
									可視光	900nm
9	実 施 例	実施例 1	5	380	2.8	12.8	180	8.8	17.6	61.6
10		実施例 2	5	320	2.8	8.9	250	5.7	12.1	42.1
11		実施例 3	5	290	2.8	6.3	220	5.5	11.3	38.1
12		実施例 4	3	330	2.8	10.1	200	8.3	15.5	54.8
13		実施例 5	8	310	2.8	5.1	260	4.7	3.8	13.7
14		実施例 6	0.5	340	2.8	11.8	160	8.3	16.2	56.7
15		実施例 7	5	280	2.8	7.6	230	5.2	9.9	36.6
16		実施例 8	5	300	2.7	8.8	220	7.9	10.1	38.1
4	比 較 例	比較例 1	0	530	2.8	42.9	100	14.2	33.8	90.4
5		比較例 2	0	540	2.8	38.6	120	13.9	34.8	88.6
6		比較例 3	5	540	2.8	32.7	130	18.5	16.8	58.8

【0064】

＜磁性層の製造＞

実施例 17～24 及び比較例 7～9

鉄を主成分とする金属磁性粉末（平均長軸径：0.12 μ m、Hc：147.3 k A / m、飽和磁化量：130 A m² / k g）70 g、塩化ビニルー酢酸ビニ

ル共重合樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 10.5 g 及びシクロヘキサノン 31.5 g からなる溶液）、ウレタン樹脂溶液（ウレタン 7.0 g、トルエン 8.1 g 及びメチルエチルケトン 8.1 g からなる溶液）及びシクロヘキサノン 234 g からなる配合物を、1.5 mm ϕ ガラスビーズ 500 g を入れたサンドグラインダーを用いて 1200 rpm で 6 時間分散し、磁性塗料を得た。得られた磁性塗料を、実施例 9～16 及び比較例 4～6 で形成した各下地層上に、アプリケーターを用い、目標厚みが約 1 μ m となるようにそれぞれ塗布し、磁場（1600 G）中において配向、乾燥し、次いでカレンダー処理を行った後、8 mm 幅にスリットし、重層構造を有する磁気テープをそれぞれ得た。得られた各磁気テープの諸特性を下記〔表 3〕に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

磁気テープの諸特性

		下地層の 種類	磁性層 の膜厚 μm	保磁力 kA/m	B_m (T)	B_r/B_m (-)	腐食性 (%)	
							保磁力変化率	B_m 変化率
実 施 例	17	実施例 9	1.1	155.3	0.402	0.88	8.4	6.9
	18	実施例10	1.2	154.8	0.413	0.89	5.3	6.4
	19	実施例11	1.1	156.9	0.423	0.89	3.9	4.2
	20	実施例12	1.3	152.8	0.418	0.90	3.6	4.4
	21	実施例13	1.2	156.2	0.433	0.89	5.4	6.1
	22	実施例14	1.2	151.3	0.408	0.88	6.1	7.9
	23	実施例15	1.2	155.8	0.416	0.89	5.7	6.8
	24	実施例16	1.1	152.2	0.417	0.90	5.8	7.4
比 較 例	7	比較例 4	1.3	150.5	0.419	0.88	15.7	18.9
	8	比較例 5	1.2	152.4	0.413	0.88	10.9	14.8
	9	比較例 6	1.2	149.8	0.404	0.87	12.3	15.4

【0066】

【発明の効果】

本発明の重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末は、分散性に優れ、表面が平滑で強度の大きい下地層を形成でき、光透過率及び比抵抗が小さく、且つ磁性層中の磁気記録用金属粉末の劣化を抑制することができるため、高密度磁気記録媒体に好適な塗布型磁気記録用下地層を形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散性に優れ、表面が平滑で強度の大きい下地層を形成でき、光透過率及び比抵抗が小さく、且つ磁性層中の磁気記録用金属粉末の劣化を抑制し得る、重層構造を有する塗布型磁気記録媒体の下地層形成用酸化鉄粉末を提供すること。

【解決手段】 平均長軸径が $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、軸比（長軸径／短軸径）が $2 \sim 13$ 、BET比表面積値が $40 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であって、コバルト化合物を全鉄に対してコバルト換算で $0.2 \sim 10$ 原子％含有し、pHが $6 \sim 8$ で、且つ可溶性陽イオンの溶出量が 50 ppm 以下、可溶性陰イオンの溶出量が 50 ppm 以下であるコバルト含有酸化鉄粉末。

【選択図】 なし

特 2002-243346

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000157119]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

氏 名

関東電化工業株式会社